

Benzcarbazole compound and organic electroluminescent equipment thereof

Patent number: CN1763006 (A)
Publication date: 2006-04-26
Inventor(s): CHAN-GHO HWANG CHOL-WAN LEE SE [KR] +
Applicant(s): SAMSUNG SDI CO LTD [KR] +
Classification:
 - international: **C07D209/86; H05B33/14**
 - european: C07D209/88; C07D403/12; C09K11/06; H01L51/00M6F2; H01L51/00M6F4; H05B33/14
Application number: CN20051116009 20050714
Priority number(s): KR20040054700 20040714

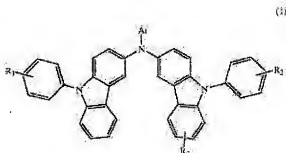
Also published as:

 CN1763006 (B)
 US2006020136 (A1)
 US7431997 (B2)
 KR20060005755 (A)
 KR100669716 (B1)

more >>

Abstract not available for CN 1763006 (A)
 Abstract of correspondent: **US 2006020136 (A1)**

A phenylcarbazole compound of formula (1) below is provided, where each of R1 and R2 is independently a monosubstituted or polysubstituted functional group selected from the group consisting of hydrogen atom, a substituted or unsubstituted C1-C30 alkyl group, a substituted or unsubstituted C6-C30 aryl group, a substituted or unsubstituted C4-C30 heterocyclic group, a substituted or unsubstituted C6-C30 condensed polycyclic group, wherein groups adjacent to R1 and R2 bind and form a saturated or unsaturated cyclic hydrocarbon group, and Ar is a substituted or unsubstituted C6-C30 aryl group or a C6-C30 heteroaryl group, wherein the substituent R4 is defined herein. Also included is an organic electroluminescence device comprising the above phenylcarbazole compounds.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 209/86 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510116009. X

[43] 公开日 2006 年 4 月 26 日

[11] 公开号 CN 1763006A

[22] 申请日 2005.7.14

[21] 申请号 200510116009. X

[30] 优先权

[32] 2004.7.14 [33] KR [31] 0054700/04

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 黄哲焕 李锡宗 金荣国 梁承珏
金喜妍 李昌浩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘健 王景朝

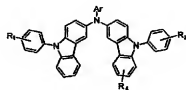
权利要求书 7 页 说明书 19 页 附图 3 页

[54] 发明名称

苯基咔唑化合物以及使用该化合物的有机电致发光设备

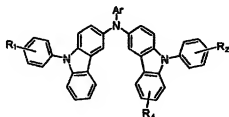
[57] 摘要

本发明提供一种式(1)的苯基咔唑化合物其中, R_1 和 R_2 各自独立地为选自氢原子、取代的或未取代的 C_1-C_{30} 烷基、取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代的或未取代的 C_4-C_{30} 杂环基、取代的或未取代的 C_6-C_{30} 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团, 其中, 与 R_1 和 R_2 相邻的基团连接并形成饱和或不饱和的环烷基, 以及 Ar 为取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基或 C_6-C_{30} 杂芳基, 其中取代基 R_4 如本文所定义。



(1)

1. 下式 (1) 的苯基咔唑化合物



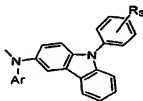
(1)

5

其中, R_1 和 R_2 各自独立地为选自氢原子、取代的或未取代的 C_1-C_{30} 烷基、取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代的或未取代的 C_4-C_{30} 杂环基、取代的或未取代的 C_6-C_{30} 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团, 其中, 与 R_1 和 R_2 相邻的基团可连接并形成饱和或不饱和的环烃基,

10

Ar 为取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基或 C_6-C_{30} 杂芳基, 以及 R_4 为氢原子或具有下式 (2) 结构,



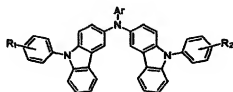
(2)

15

其中 R_9 为选自氢原子、取代的或未取代的 C_1-C_{30} 烷基、取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代的或未取代的 C_4-C_{30} 杂环基和取代的或未取代的 C_6-C_{30} 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团; 以及 Ar 为取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基或 C_6-C_{30} 杂芳基。

20

2. 权利要求 1 的苯基咔唑化合物, 其具有下式 (3) 结构:

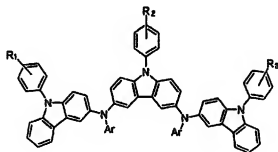


(3)

其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为选自氢原子、取代的或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、取代的或未取代的 C_4 - C_{30} 杂环基、取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团, 其中, 与 R_1 、 R_2 和 R_3 相邻的基团可连接并形成饱和或不饱和的环烷基, 以及

Ar 为取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或 C_6 - C_{30} 杂芳基。

3. 权利要求 1 的苯基咔唑化合物, 其具有下式 (4) 结构:



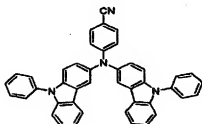
(4)

10

其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为选自氢原子、取代的或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、取代的或未取代的 C_4 - C_{30} 杂环基、取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团, 其中, 与 R_1 、 R_2 和 R_3 相邻的基团可连接并形成饱和或不饱和的环烷基, 以及

Ar 为取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或 C_6 - C_{30} 杂芳基。

4. 权利要求 1 的苯基咔唑化合物, 其具有下式 (5) 结构:



(5)。

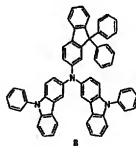
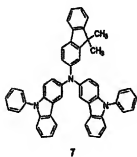
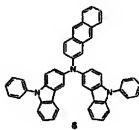
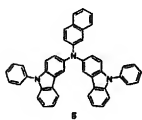
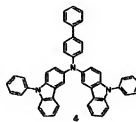
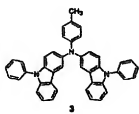
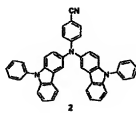
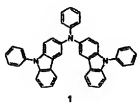
5. 权利要求1的苯基咔唑化合物, 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自可以为取代的或未取代的 C_1-C_{30} 芳基, 所述芳基独立地选自苯基、低级烷基苯基、低级烷氧基苯基、氰基苯基、苯氧基苯基、卤代苯基、萘基、低级烷基萘基、低级烷氧基萘基、氰基萘基、卤代萘基、苊基、咔唑基、低级烷基咔唑基、联苯基、低级烷基联苯基、低级烷氧基联苯基、噻吩基、吡啶基、吡啶基以及菲基。

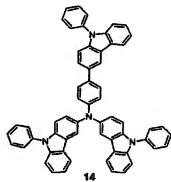
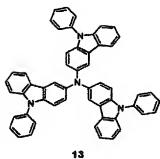
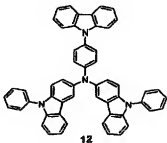
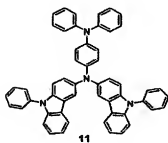
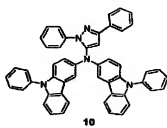
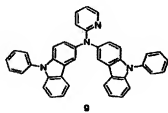
6. 权利要求5的苯基咔唑化合物, 其中 Ar 可以包括1到3碳原子并可选自苯基、低级烷基苯基、低级烷氧基苯基、氰基苯基、苯氧基苯基、卤代苯基、萘基、低级烷基萘基、低级烷氧基萘基、氰基萘基、卤代萘基、苊基、咔唑基、低级烷基咔唑基、联苯基、低级烷基联苯基、低级烷氧基联苯基、噻吩基、吡啶基、吡啶基以及菲基。

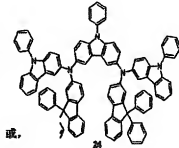
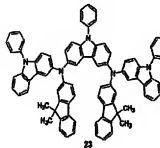
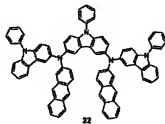
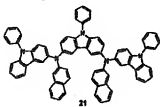
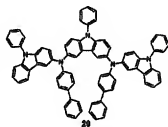
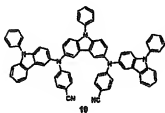
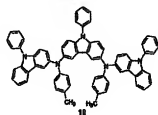
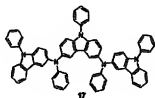
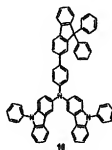
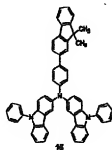
7. 权利要求1的苯基咔唑化合物, 其中 Ar 可以选自苊基、咔唑基、苯基、萘基和菲基。

8. 一种有机电致发光设备, 包括:
一对电极; 以及
包含根据权利要求1的苯基咔唑化合物的有机层。
9. 一种有机电致发光设备, 包括:
一对电极; 以及
包含根据权利要求2的苯基咔唑化合物的有机层。
10. 一种有机电致发光设备, 包括:
一对电极; 以及
包含根据权利要求3的苯基咔唑化合物的有机层。
11. 一种有机电致发光设备, 包括:
一对电极; 以及

- 包含根据权利要求4的苯基咔唑化合物的有机层。
12. 一种有机电致发光设备, 包括:
一对电极; 以及
包含根据权利要求5的苯基咔唑化合物的有机层。
- 5 13. 一种有机电致发光设备, 包括:
一对电极; 以及
包含根据权利要求6的苯基咔唑化合物的有机层。
14. 一种有机电致发光设备, 包括:
一对电极; 以及
- 10 包含根据权利要求7的苯基咔唑化合物的有机层。
15. 权利要求7的有机电致发光设备, 其中有机层为发射层。
16. 权利要求7的有机电致发光设备, 其中有机层还包括选自空穴注入层、
空穴传输层、电子注入层、电子传输层以及空穴阻滞层中的至少一个。
17. 权利要求7的有机电致发光设备, 其中有机层为空穴注入层或空穴传
15 输层。
18. 权利要求8的有机电致发光设备, 其中发射层包含蓝色、绿色和红色
掺杂剂。
19. 权利要求11的有机电致发光设备, 其中基于100重量份的苯基咔唑
化合物, 发射层中的蓝色、绿色和红色掺杂剂的量为约0.1到约10重量份。
- 20 20. 权利要求1的苯基咔唑化合物, 其中的化合物为







或,

苯基咔唑化合物以及使用该化合物的有机电致发光设备

5 相关专利申请的前后参照

本申请要求 2004 年 7 月 14 日在韩国知识产权局提出的韩国专利申请 No.10-2004-0054700 的优先权，在这里全部结合其公开的内容作为参考。

发明背景

1、发明领域

- 10 本发明涉及一种有机发光化合物，且更特别地，涉及一种在一个分子中包含至少 2 个苯基咔唑衍生物并能被用于有机电致发光 (EL) 设备的发射层和/或空穴传输层的新的发光化合物，以及使用该化合物的有机 EL 设备。

2、相关技术的描述

- 众所周知作为自发光显示器的电致发光 (EL) 设备，其具有视角大、对比性能高和响应时间短的优点。根据组成其发射层的材料，EL 设备可以被分为无机 EL 设备或有机 EL 设备。与无机 EL 设备相比，有机 EL 设备具有亮度更高、驱动电压更低、响应时间更短，以及显示更宽范围色彩的能力的优点。

- 一般的有机 EL 设备包括位于基片顶表面上的阳极，顺次排列在阳极上的空穴传输层、发射层、电子传输层以及阴极，其中空穴传输层、发射层和电子传输层为由有机化合物而制成的薄膜。

- 有机 EL 设备按下述原理进行工作。当施加电压通过阳极和阴极时，从阳极注入的空穴通过空穴传输层迁移到发射层。从阴极注入的电子通过电子传输层迁移到发射层并与那里的空穴结合而产生激发子。当激发子由过渡态转变为基态时，在发射层中的荧光分子发光而形成可视图像。从单线态 (S_1) 到基态 (S_0) 的迁移而产生的发光是指“荧光”，而从三线态 (T_1) 到基态 (S_0) 的迁移而产生的发光是指“磷光”。然而，只有 25% 的单线态激发子可被用于荧光，并且限制了由荧光产生的发光效率。同时，75% 的三线态激发子和 25% 的单线态激发子可被用于磷光，理论上能够达到 100% 的内部量子效率。

- 在《自然》750 (75 卷, 2000 年) 中披露了一种具有优良的绿色和红色发光效率的有机 EL 设备。该有机 EL 设备是使用分别具有重元素 Ir 和 Pt 的磷光

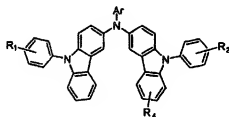
性染料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 PtOEP 而制造的, 上述重元素 Ir 和 Pt 的中心具有强的自旋-轨道结合能, 其用作掺杂剂以及 CBP ($4,4'$ - $\text{N,N}'$ -二咔唑-联苯) 作为基体来诱导从三线态磷光发光。然而, 有机 EL 设备的寿命短在 150 小时或更少, 并且有机 EL 设备不适用于商业使用。具有 110°C 或更低的低玻璃化转变温度以及易于形成结晶的 CBP 是造成有机 EL 设备具有如此短寿命的原因。

发明概述

一个实施方案提供一种电学上稳定的新化合物, 具有传输电荷的能力以及高的玻璃化转变温度, 并且不易于结晶。另一实施方案提供一种适于任何色彩即红色、绿色、蓝色、白色等的荧光和磷光掺杂剂的基体材料。

另一实施方案提供一种使用该化合物的高效率、低电压、高亮度、长寿命的有机电致发光 (EL) 设备。

根据一个实施方案, 在此提供一种下式 (1) 的苯基咔唑化合物:

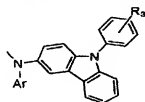


(1)

其中, R_1 和 R_2 各自独立地是选自氢原子、取代的或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基、取代的或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基、取代的或未取代的 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 杂环基、取代的或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团, 其中, 与 R_1 和 R_2 相邻的基团可连接并形成饱和或不饱和的环烷基,

Ar 为取代的或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基或 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 杂芳基, 以及

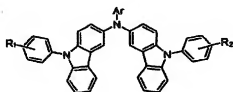
R_4 为氢原子或具有下式 (2) 结构,



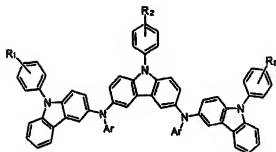
(2)

其 R_3 为选自氢原子、取代的或未取代的 C_1-C_{30} 烷基、取代的或未取代的- C_1-C_6 芳基、取代的或未取代的 C_4-C_{30} 杂环基和取代的或未取代的 C_6-C_{30} 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团；以及 Ar 为取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基或 C_6-C_{30} 杂芳基。

5 苯基咔唑化合物可具有下列式 (3) 或式 (4) 结构：

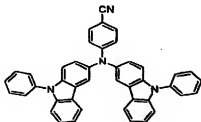


(3)



(4)

其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为选自氢原子、取代的或未取代的 C_1-C_{30} 烷基、取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代的或未取代的 C_4-C_{30} 杂环基、取代的或未取代的 C_6-C_{30} 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团, 其中, 与 R_1 、 R_2 和 R_3 相邻的基团可连接并形成饱和或不饱和的环烃基, 以及 Ar 为取代的或未取代的 C_6-C_{30} 芳基或 C_6-C_{30} 杂芳基, 苯基咔唑化合物可具有下列式 (5) 结构:



(5)

在一实施方案中, R_1 和 R_2 各自独立地为选自氢原子、取代的或未取代的 C_1 - C_{30} 烷基、取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 杂环基、
 5 取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 稠合多环基的单取代的或多取代的官能团, 其中, 与 R_1 和 R_2 相邻的基团可连接并形成饱和或不饱和的环烷基。

R_1 、 R_2 和 R_3 各自可以为取代的或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基, 所述芳基独立地选自苯基、低级烷基苯基、低级烷氧基苯基、氰基苯基、苯氧基苯基、卤代苯基、萘基、低级烷基萘基、低级烷氧基萘基、氰基萘基、卤代萘基、苄基、
 10 咪唑基、低级烷基咪唑基、联苯基、低级烷基联苯基、低级烷氧基联苯基、噻吩基、呋喃基、吡啶基以及菲基。

Ar 可以包括一个或更多个具有 1 到 3 碳原子的取代基并可选自苯基、低级烷基苯基、低级烷氧基苯基、氰基苯基、苯氧基苯基、卤代苯基、萘基、低级烷基萘基、低级烷氧基萘基、氰基萘基、卤代萘基、苄基、咪唑基、低级
 15 基咪唑基、联苯基、低级烷基联苯基、低级烷氧基联苯基、噻吩基、呋喃基、吡啶基以及菲基。

进一步的一个实施方案中, Ar 可以选自苄基、咪唑基、苯基、萘基、菲基以及其它芳基和杂芳基。

根据本发明实施方案的另一个方面, 是提供一种有机 EL 设备, 包括: —
 20 对电极和包含任何上述式 1-5 的苯基咪唑化合物的有机层。

有机层可为发射层, 或进一步包括选自空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层和空穴阻滞层中的至少一个。

有机层可为空穴注入层或空穴传输层。

发射层可包含蓝色、绿色和/或红色掺杂剂。

基于苯基咔唑化合物为 100 重量份, 发射层中蓝色、绿色和红色掺杂剂的量为约 0.1 到约 10 重量份。

附图的简要说明

通过结合所附的图来对示范性的实施方案进行详细描述, 从而使本发

- 5 实施方案的上述和其它方面的优点变得更为明显。

图 1 为根据一个实施方案的有机电致发光 (EL) 设备结构的横截面图;

图 2 为实施例 1 中使用根据本发明实施方案之一化合物作为基体以及绿色掺杂剂所制造的有机 EL 设备与比较实施例 1 中所制造的有机 EL 设备的电流密度对驱动电压的曲线图;

- 10 图 3 为根据本发明实施方案的实施例 1 中所制造的有机 EL 设备与比较实施例 1 所制造的有机 EL 设备的亮度对驱动电压的曲线图;

图 4 为实施例 2 中使用根据本发明实施方案的化合物作为基体和红色掺杂剂所制造的有机 EL 设备与比较实施例 2 中所制造的有机 EL 设备的亮度对驱动电压的曲线图;

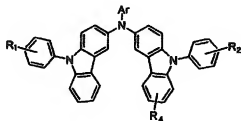
- 15 图 5 为根据本发明实施方案的实施例 2 中所制造的有机 EL 设备与比较实施例 2 所制造的有机 EL 设备的电流密度对驱动电压的曲线图;

图 6 为根据本发明一个实施方案的化合物在蓝光区域的强吸光率的谱图。

发明详述

将结合附图来详细描述本发明实施方案。

- 20 被用作有机电致发光 (EL) 设备中发射层基体材料的咔唑衍生物能被激发至三线态。一个实施方案是提供下列式 (1) 的苯基咔唑化合物:



(1)

环,或者该芳基的芳香环中具有1个至3个或更多,优选为1个 C_1-C_3 低级烷基、 C_1-C_3 低级烷氧基、氰基、苯氧基、苯基或卤素取代基,组成例子的另一个组。

在上式中,术语“ C_1 到 C_{30} 取代或未取代的烷基”是指支链的或直链的烷基,该烷基任选被一个或多个选自羟基、羧基、氨基、卤素、酰胺、硝基、氰基、烷氧基以及 C_1 到 C_{30} 取代或未取代的烷基所取代。

上式中,术语“ C_6-C_{30} 取代的或未取代的芳基”是指苯基,被一个或多个选自羟基、羧基、氨基、卤素、酰胺、硝基、氰基和烷氧基的基团取代或未取代。其中芳基还可以被 C_1-C_6 支链或直链烷基或 C_1-C_6 直链或支链烷氧基取代;所选择的连接到支链或直链 C_1-C_{24} 烷基上的单环或多环芳族体系的碳原子总数不超过30,该烷基依次连到中心分子上,其所有基团都可被一个或多个选自羟基、羧基、氨基、卤素、酰胺、硝基、氰基和烷氧基的基团所取代。

上式中,术语“取代的或未取代的 C_4 到 C_{30} 杂环”是指单环或双环饱和的、未饱和的或芳族杂环,例如氮杂环丁烷、吡咯烷、呋喃基、噻吩基、四唑基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、吡啶基以及三嗪基。非芳族杂环基的例子例包括吡咯烷基、噻唑烷基、噁唑烷基、咪唑烷基、噻唑啉基、噁唑啉基、咪唑啉基、哌啶基、哌嗪基、吗啉基、硫代吗啉基、噁二唑基、oxadiazyl以及二噁烷基,其包含1-4选自氧、氮、磷或硫的杂原子,或者选择连接到直链或支链 C_1-C_{26} 烷基链上的该环以使基团中碳原子总数不超过30,其都可被羟基、羧基、氨基、卤素、酰胺、硝基、氰基和烷氧基所取代。

其中该杂环还可被一个或多个 C_1 到 C_6 直链或支链烷基或烷氧基链所取代;

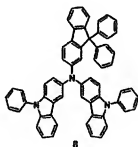
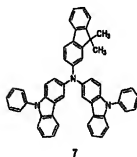
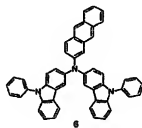
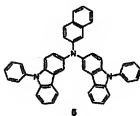
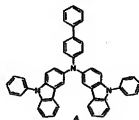
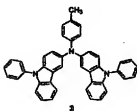
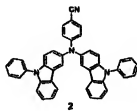
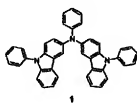
上式中,术语“ C_6 到 C_{30} 杂芳基”是指例如亚甲基吡咯、亚甲基异噻唑、亚甲基1,2,5-噁二唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、亚甲基呋喃、1,4-噻嗪、氮杂茛、吡啶、噻吩、咪唑、1,5-二氮杂萘、吡啶等的取代的或未取代的基团,或者选择连接到 C_1 到 C_{25} 直链或支链的烷基上的这些杂芳环之一与以使基团的碳原子总数不超过30,其中在环上的取代基为一个或多个选自羟基、羧基、氨基、卤素、酰胺、硝基、氰基、 C_1 到 C_6 烷基或烷氧基;其中杂芳基的杂原子为一个或多个氧、硫、磷或氮原子。

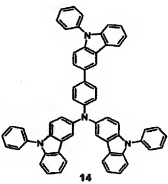
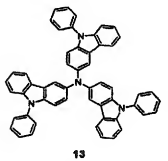
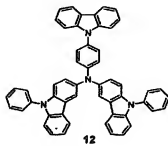
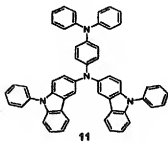
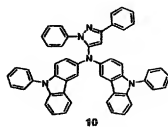
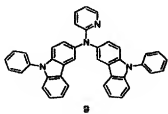
在上式中,术语“ C_6 到 C_{30} 稠合多环基”是指包含一个或多个4、5、6、7

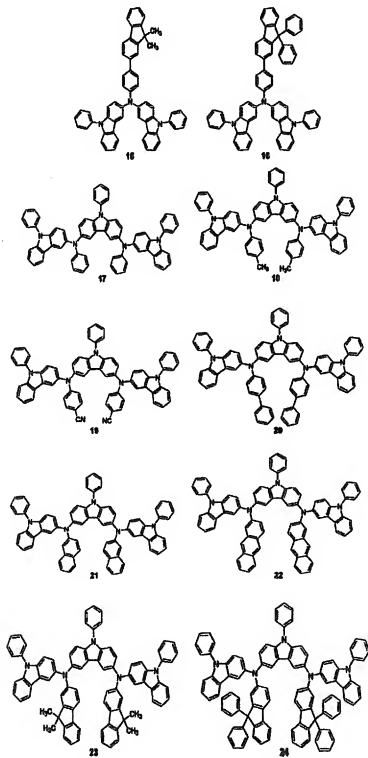
和 8 元耦合的碳环,例如苯基、萘基、蒽基、菲基、phenalenyl、芴基、并环戊二烯基、茚基、蒽基、萸基、庚搭烯基;联苯基、非对称-indacenyl、对称-indacenyl、茈基、芴基、phenalenyl、菲基、蒽基、氟蒽基、醋菲烯基、醋蒽烯基、三苯烯基、苊基、屈基、蔡并蔡基、偕双烯基、苊基、芘基、五苯基、并五苯基、四苯烯基、六苯基、并六苯基、玉红省基、六苯并苯基、三蔡烯基、七苯基、并七苯基等。

在上式中,术语“卤代”或“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

根据一个实施方案的新化合物由于其包含刚性咔唑基团,所以其具有高的玻璃化转变温度或高的熔点。因此,该新化合物提高了抵抗有机层当中或之间或者有机层与金属电极之间产生的焦耳热,以及提高了在高温环境下的抵抗力。所以,当该化合物被用作有机 EL 设备中空穴传输层材料、发光材料或发射层的基体材料时,EL 设备发光的亮度和持续时间会得到提高。由于化合物的分子结构中包括至少两个刚性咔唑基团,这些效果是显著的。如 B.M.Krasovitskii & B.M.Bolotin,“有机发光材料”,第 5 章,(VCH,1988)中所述,咔唑基能够有效地将其三线态能量传到红色磷光掺杂剂中来用作磷光基质。因此,用咔唑基能够制得高亮度、高效能的有机 EL 设备。式(1)所示的化合物可被用作发光材料和空穴传输材料。根据本发明实施方案新化合物的非限制性代表性结构分别如下所述。





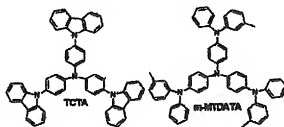


另一方面中,提供了一种有机 EL 设备,包括一对电极以及包括电极之间的发射层在内的单层或多层有机层,其中有机层包含式 1-5 中任一苯基喹唑化合物。

图 1 为根据一个实施方案的有机电致发光 (EL) 设备结构的横截面图。

- 5 首先,通过沉积或电镀,用具有高功函数的材料在基片表面上形成阳极。通常用于有机 EL 设备中的基片可被用作该基片。可使用机械性强、热稳定、透明、易于操作和防水的以及具有平滑表面的玻璃基片或透明塑料基片。用作阳极材料的例子包括 ITO、IZO、 SnO_2 、 ZnO 等等,其透明而且具有高导电性。

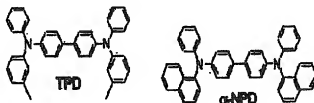
- 10 下一步,用真空沉积、浇铸、LB 方法等等,在阳极上形成空穴注入层 (HIL)。然而,优选使用真空沉积来形成均匀薄层并避免产生气泡。当用真空沉积来形成 HIL 时,沉积条件可根据用作 HIL 的材料的化合物、所需要的结构以及 HIL 的热特性等等而变化。一般来说,当用真空沉积来形成 HIL 时,沉积温度可在约 50 至约 500°C 范围,真空度可在约 10^{-8} 托到约 10^{-3} 托,沉积速率可在约 0.01 到约 100 Å/秒范围,以及 HIL 的厚度可在约 10 Å 到约 5 μm 范围。
- 15 任何材料可无限制地用作 HIL。例如酞菁染料化合物,如 U.S.4356429 中披露的酞菁铜,或者星爆式胺衍生物,如 Advanced Material, vol 6, p.677(1994)中所披露的 TCTA、m-MTDATA、m-MTDAPB 等,可被用作 HIL 的材料。



20

下一步,用真空沉积、自旋涂布、浇铸、LB 工艺等等在 HIL 上形成空穴传输层 (HTL)。然而,优选使用真空沉积来形成均匀薄层并避免产生气泡。当用真空沉积来形成 HTL 时,沉积条件可根据用作 HTL 材料的化合物而变化。然而,HTL 在几乎与用来形成 HIL 相同的条件下形成。任何材料可无限制地

被用作 HTL。根据一个实施方案的有机发光化合物或通常用于 HTL 的材料可被用作 HTL 的材料。例如, 可以使用咔唑衍生物如 N-苯基咔唑、聚乙烯咔唑等等, 具有芳族稠合环的胺衍生物如 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-联苯-[1,1,2-苯基]-4,4'-二胺 (TPD)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基 benzydine (α -NPD) 等等。

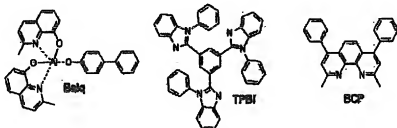


接下来, 用真空沉积、自旋涂布、浇铸、LB 工艺等等在 HIL 上形成发射层 (EML)。然而, 优选使用真空沉积来形成均匀薄层并避免产生气泡。当用真空沉积来形成 EML 时, 沉积条件可根据用作 EML 的材料的化合物而变化。任何材料可无限制地被用作 EML。根据一个实施方案的式 (1) 化合物, 在 EML 中可单独或与其它材料一起用作适于蓝色、绿色、和/或红色磷光掺杂剂的磷光基质材料。基于磷光掺杂剂的量, 根据本发明实施方案的式 (1) 化合物的浓度可为约 90 到约 99.9 重量份。当式 (1) 化合物被用作发光基质时, 通常的荧光掺杂剂, 例如 IDE102, IDE105 (可自日本东京 Idemitsu 获得) 等等, 以及通常的磷光掺杂剂, 如绿色磷光掺杂剂, Ir(ppy)₃, 蓝色磷光掺杂剂, F₂Irpic, 红色磷光掺杂剂, RD61 (可自美国 NJ, Ewing, UDC 得到) 等等, 可通过真空沉积来进行掺杂。掺杂剂的浓度没有限制, 但可为基质重量的约 0.01 到约 15%。

式 (1) 化合物可在 EML 中被用作蓝色、绿色和红色荧光掺杂剂的荧光基质材料。在 EML 中, 基于蓝色、绿色和红色荧光掺杂剂的量, 荧光掺杂剂的浓度可为约 90 到 99.9 重量份。

在 EML 中, 当式 (1) 化合物与磷光掺杂剂一起使用时, 可用真空沉积或自旋涂布的方法再形成空穴阻滞层, 以避免三线态激发子或空穴扩散至 ETL 中。任何通常的空穴阻滞材料可被用于 HBL。例如, 噁二唑衍生物、三唑衍生

物、菲咯啉衍生物，或日本公开的专利公开号 11-329734 (A1) 中所披露的空穴阻滞材料。然而，Baq、TPBI、BCP 等是当中的优选化合物。



5

下一步，用真空沉积、自旋涂布、浇铸等等形成电子传输层 (ETL)。然而，优选使用真空沉积。可使用任何能稳定传输注入经由电子注入电极 (阴极) 注入的电子的材料，例如，喹啉衍生物，优选三 (8-喹啉醇化) 铝 (Alq₃)。

可在 ETL 上形成使其容易通过阴极注入电子的电子注入层 (EIL)。任何
10 材料可无限制地用于 EIL。用于 EIL 的材料例子包括 LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO 等等。HBL、ETL 和 EIL 沉积条件可根据用于各层的化合物而变化。然而，HBL、ETL 和 EIL 可在基本上与 HIL 相同的条件下被形成。

最后，通过用真空沉积、电镀等方法将金属沉积在 EIL 上来形成阴极。具有低功函数的金属、其合金、导电性化合物和/或前面材料的混合物可被用于阴
15 极。特别地，用于阴极金属的例子包括 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、Mg-Ag 等等。用 ITO、IZO 等等形成的可传送阴极，可被用来制造前面的发光设备。

根据一个实施方案的有机 EL 设备，除了包括图 1 所示的阳极、HIL、HTL、EML、ETL、EIL 以及阴极在内的结构以外，还可有各种结构。根据一个实施
20 方案的有机 EL 设备，如果需要的话还可包括一个或两个中间层。HIL、EIL、HBL 等是任选的。然而，这些层能提高发光效率。

在下文中，描述了合成式 (2) 化合物的实施例，该化合物是在侧链中具有至少两个苯基喹啉衍生物的代表性有机发光化合物，以及使用式 (2) 化合物来制造有机 EL 设备的实施例。下列实施例是为了例证，而不是要限制本发
25 明实施方案的范围。上述的式 (1) 苯基喹啉化合物是具有高亮度和空穴传输

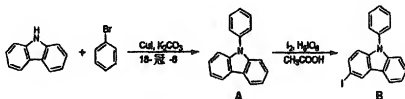
性能的发光材料并可被用作蓝色发光材料和绿色和红色磷光和荧光基质材料。

合成实施例 1 (化合物 2 的中间体的合成)

化合物 2 通过描述在下面反应方案 (1) 和 (2) 中的反应途径来合成。

反应方案 (1)

5



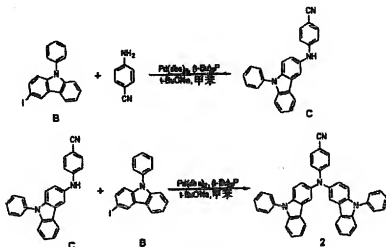
中间体 A 的合成

将 3.344 g (20 mmol) 的吡啶加到 40 ml 的 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-s(1H)-
 10 嘧啶酮中, 向混合物中加入 0.761 g (4 mmol) 的 CuI、11.057 g (80 mmol) 的 K₂CO₃
 和 0.1 g (4 mmol) 的 18-冠-6。将所得的混合物在 170℃ 下搅拌 20 小时、冷至室
 温并减压蒸馏以除去溶剂。加入 100 ml 的二氯甲烷溶解残余物, 并用水洗涤几
 次。用 MgSO₄ 干燥洗涤后的二氯甲烷层并在减压下干燥得到粗产物。用硅胶
 柱色谱纯化粗产物并用己烷重结晶得到 3.28 g 的固体中间体 A, 产率 67%。

15 中间体 B 的合成

将 2.433 g (10 mmol) 的中间体 A 加到 100 ml 的 80% 乙酸中, 并向混合
 物中加入固态的 1.357 g (5.35 mmol) 的 I₂ 和 0.333 g (1.46 mmol) 的原高碘酸
 (H₅IO₆)。将所得的混合物在氮气中在 80℃ 下搅拌 2 小时。反应终止后, 用
 乙醚萃取有机层三次, 每次 50 ml。合并的有机层通过蒸发溶剂进行干燥, 用
 20 硅胶柱色谱纯化残余物得到 3.23 g 的中间体 B, 产率 87%。

反应方案 (2)



5

中间体C的合成

将0.316 g (0.856 mmol)的中间体B和0.142 g (1.2 mmol) 4-氨基苯腈溶解在5 ml的甲苯中。向溶液中加入0.144 g(1.5 mmol)的t-BuONa、0.018 g(0.02 mmol)的Pd(dba)₃和0.004-0.006 g(0.02-0.03 mmol)的(t-Bu)₃P,并在80℃下搅拌

10 5小时。用乙醚从反应溶液萃取有机层三次,每次20ml。用MgSO₄干燥并得到的有机层,并蒸发溶剂。用硅胶柱色谱纯化所得的残余物,得到0.218 g的中间体C,产率71%。

合成实施2 (化合物2的合成)

在详细的说明和权利要求中也是式(5)所表示的化合物2的合成如下。

15 将0.221g (0.614 mmol)的中间体C和0.332 g (0.9mmol) 中间体B溶解在10 ml的甲苯中。向溶液中加入0.144 g(1.5 mmol)的t-BuONa、0.018 g(0.02 mmol)的Pd(dba)₃和0.004-0.006 g(0.02-0.03 mmol)的(t-Bu)₃P,并在90℃下搅拌

6小时。用乙醚从反应溶液萃取有机层三次,每次30ml。用MgSO₄干燥并得到的有机层,并蒸发溶剂。用硅胶柱色谱纯化所得的残余物,得到0.236 g

20 的化合物2,产率64%。用¹H-NMR 确证化合物2的结构式:¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm)8.05(d,2H), 8.03(dd,2H), 7.58(m,8H), 7.47(m,2H), 7.39(m, 8H),

7.33(dd,2H),7.24(m,2H),6.94(d,2H)。

实施例 1

将具有 $15\ \Omega/\text{cm}^2$ (1200 Å) 电阻的氧化铟锡 (ITO) 基片 (可得自美国 NY, Corning 公司) 切成 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 大小, 通过超声、紫外照射和用
5 臭氧, 在异丙醇和纯水中洗涤 5 分钟。将洗涤过的基片装到真空沉积仪器中。
首先, 通过真空沉积在基片上形成厚度为 600 Å 的空穴注入层 IDE406。下一步, 通过在真空中将 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (NPB) 沉积在空穴注入层上形成厚度为 300 Å 的空穴层。在形成空穴传输层之后, 通过在空穴传输层上同时沉积 93:7 比例的作为磷光基质的化合物 2 和作为绿色磷光掺杂剂的
10 Ir(ppy)₃ 来形成厚度为 300 Å 的发射层。通过在发射层上沉积 Balq 形成厚度为 50 Å 的空穴阻滞层。通过在空穴阻滞层上沉积 Alq₃ 形成厚度为 300 Å 的电子传输层。最后, 在电子传输层上通过在真空中连续沉积碱金属卤化合物 LiF 至厚度为 10 Å 和 Al 至厚度为 3000 Å 来形成 LiF/Al 电极 (EIL/阴极), 得到如图 1 中所示的完整有机 EL 设备。

15 该有机 EL 设备在 6V DC 时电流密度为 20.09 mA/cm², 高亮度 1,075 cd/m², 色度坐标 (0.30, 0.60), 以及发光效率为 5.35 cd/A。

实施例 2

除作为磷光基质的实施例 2 的化合物 2 (式 5) 和作为红色磷光掺杂剂的 RD61 (可得自美国 NJ, Ewing, UDC) 按 90: 10 重量比同时沉积在空穴传输层
20 上外, 按与实施例 1 相同的方法制造有机 EL 设备。

该有机 EL 设备在 6V DC 时电流密度为 30.00 mA/cm², 高亮度 2,011 cd/m², 色度坐标 (0.62, 0.38), 以及发光效率为 6.70 cd/A。

实施例 3

除作为磷光基质的化合物 2 和作为蓝色磷光掺杂剂的 SDI BD 235M
25 (Samsung SDI 公司开发的) 按 93: 7 重量比同时沉积在空穴传输层上外, 按与实施例 1 相同的方法制造有机 EL 设备。

该有机 EL 设备在 6V DC 时电流密度为 32.32 mA/cm², 亮度 400 cd/m², 以及色度坐标 (0.16, 0.18), 如图 6 中所示的, 其位于蓝光区域。

比较实施例 1

30 除用通常的磷光基质 CBP 替代化合物 2 和用 Ir(ppy)₃ 作为绿色磷光掺杂剂

按 93: 7 重量比同时沉积来形成有机发射层外, 按与实施例 1 相同的方法制造出有机 EL 设备。该有机 EL 设备在 6V DC 时电流密度为 $4.30\text{mA}/\text{cm}^2$, 亮度 $965.2\text{cd}/\text{m}^2$, 以及色度坐标 (0.30, 0.60), 其与实施例 1 相同。

与比较实施例 1 的有机 EL 设备相比较, 在实施例 1 中, 用根据本发明一个实施方案的化合物 2 作为绿色磷光基质所制得的有机 EL 设备中, 传导电荷的能力大大提高, 并且启动电压降到 1V。此外, 在给定的驱动电压下, 实施例 1 有机 EL 设备的电流密度要显著高于比较实施例 1 有机 EL 设备, 并且因而其亮度也比比较实施例 1 有机 EL 设备的更高。在图 2 和 3 中比较性地显示了实施例 1 和比较实施例 1 所制造出的有机 EL 设备的电流密度和亮度的数据。

10 比较实施例 2

除用通常的磷光基质 CBP 替代化合物 2 和用 RD 61 作为红色磷光掺杂剂按 90: 10 重量比同时沉积来形成有机发射层外, 按与实施例 1 相同的方法制造有机 EL 设备。该有机 EL 设备在 6V DC 时电流密度为 $13.53\text{mA}/\text{cm}^2$, 亮度 $1,299\text{cd}/\text{m}^2$, 色度坐标 (0.62, 0.38), 这与实施例 2 相同, 并且发光效率为 $6.70\text{cd}/\text{A}$ 。

与比较实施例 1 的有机 EL 设备相比较, 在实施例 2 中, 用根据本发明一个实施方案的化合物 2 作为红色磷光基质所制得的有机 EL 设备中, 传导电荷的能力大大提高, 并且启动电压降到 0.5V。此外, 在给定的驱动电压下, 实施例 2 有机 EL 设备的电流密度要显著高于比较实施例 2 有机 EL 设备, 并且因而其亮度也比比较实施例 2 有机 EL 设备的更高。在图 4 和 5 中比较性地显示了实施例 2 和比较实施例 2 所制造出的有机 EL 设备的电流密度和亮度的数据。

表 1

	电流密度 (mA/cm^2)	亮度 (cd/m^2)	色度坐标
实施例 1	20.09	1,075	(0.30, 0.60)
实施例 2	30.00	2,011	(0.62, 0.38)
实施例 3	32.32	400	(0.18, 0.16)
比较实施例 1	4.30	965.2	(0.30, 0.60)
比较实施例 2	13.53	1,299	(0.62, 0.38)

如上所述,根据目前实施方案的有机发光化合物,例如上述的式(1)、(3)
(4)和(5)的化合物,其在侧链上包括至少两个苯基咔唑衍生物,其具有优越的电学特性和电荷传输能力,并且因此可被用作适于红色、绿色、蓝色、白色和其它颜色的荧光和磷光掺杂剂的基质材料以及作为电荷传输材料。用该有机发光化合物可制造出高效率、低电压、高亮度、长寿命的有机EL设备。

尽管本发明已被详细地公开并结合其示例性的实施方案进行描述,本领域的普通技术人员可以理解,在没有脱离本发明精神和由下列权利要求所定义的范围下而可以对发明作出各种形式和细节上的改变。

阴极
EIL
ETL
MBL
EML
HTL
HIL
阳极
基片

图 1

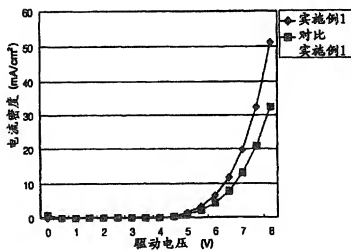


图 2

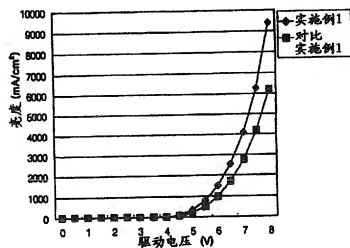


图 3

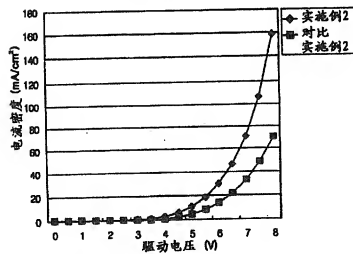


图 4

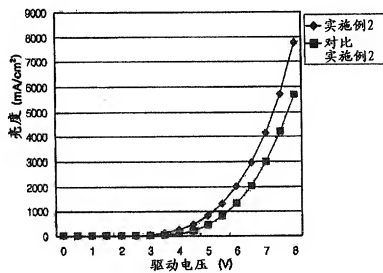


图 5

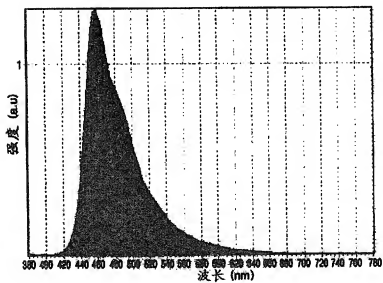


图 6